

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6 :  H05B 6/80, B01J 19/12		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/04102  (43) Date de publication internationale: 29 janvier 1998 (29.01.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01348		(81) Etats désignés: CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Date de dépôt international: 21 juillet 1997 (21.07.97)			
(30) Données relatives à la priorité: 96/09207 23 juillet 1996 (23.07.96)		FR	Publiée Avec rapport de recherche internationale.
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): SOCIETE PROLABO [FR/FR]; 54, rue Roger Salengro, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR).			
(72) Inventeurs; et			
(75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ): JACQUAULT, Patrick [FR/FR]; 8, allée des Acacias, F-92910 Sèvres (FR). KOUTCHENKOFF, Eric [FR/FR]; 9, résidence le Champ du Moulin, F-18700 Oizon (FR). DI MARTINO, Jean-Louis [FR/FR]; 46, avenue de Latre de Tassigny, F-45250 Briare (FR).			
(74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Régimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).			

(54) Title: DEVICE USING MICROWAVES TO CARRY OUT LARGE-SCALE CHEMICAL REACTIONS

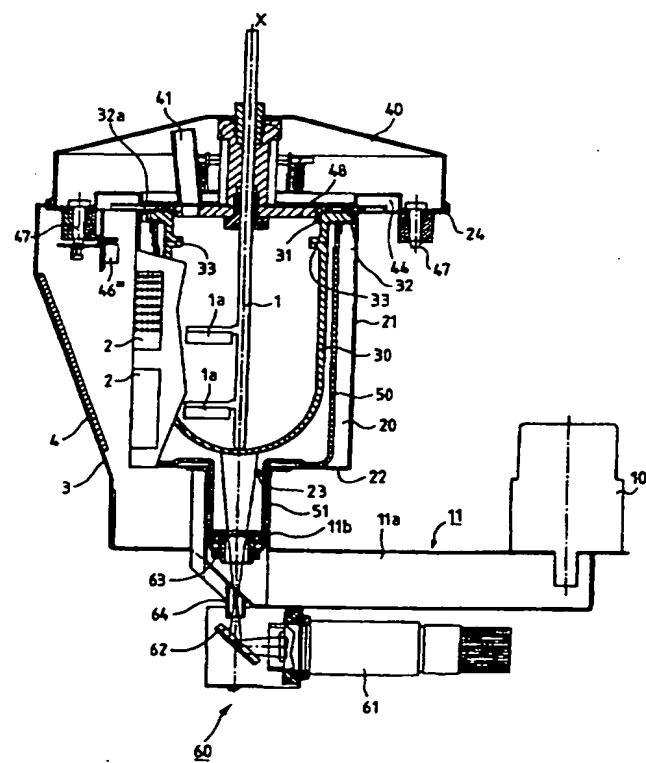
(54) Titre: DISPOSITIF POUR REALISER DES REACTIONS CHIMIQUES SOUS MICRO-ONDES SUR UNE GRANDE QUANTITE DE PRODUITS

**(57) Abstract**

A device for carrying out large-scale chemical reactions is disclosed. The device includes a microwave generator (10) and a microwave application vessel (20) containing a high-capacity reactor (30). Said vessel is a cylinder with a longitudinal axis X, comprising a microwave inlet (23) in the bottom wall (22) and an open upper end. The generator generates single-mode microwaves along axis X in the vessel, and the size of the vessel is made to match the wavelength of the resonant mode of the microwaves along axis X. A cover (40) is provided for sealing the upper opening of the vessel, and comprises at least one channel (41) connecting the inside of the vessel to the environment so that said vessel is under atmospheric pressure.

**(57) Abrégé**

L'invention concerne un dispositif pour réaliser des réactions chimiques sur une grande quantité de produit, comprenant un générateur de micro-ondes (10) et une cavité d'application des micro-ondes (20) contenant un réacteur (30) de grande capacité de rétention. Selon l'invention, ladite cavité d'application est de forme cylindrique de révolution autour d'un axe X, comporte dans son fond (22) une entrée (23) des micro-ondes, et est ouverte supérieurement, le générateur est apte à émettre des micro-ondes monomodes suivant l'axe X dans la cavité d'application, cette dernière étant dimensionnée en fonction de la longueur d'onde du mode résonnant des micro-ondes le long de l'axe X, et il est prévu un couvercle (40) qui ferme l'ouverture supérieure de la cavité d'application, et qui comporte au moins un conduit (41) raccordant l'intérieur de la cavité d'application à l'extérieur de sorte qu'elle est soumise à la pression atmosphérique.



**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

*Dispositif pour réaliser des réactions chimiques sous micro-ondes sur une grande quantité de produits*

La présente invention concerne un dispositif pour réaliser sous un chauffage 5 par micro-ondes des réactions chimiques ou physico-chimiques sur une grande quantité nominale de produit.

Plus particulièrement, elle concerne un dispositif comprenant un générateur de micro-ondes et une cavité d'application des micro-ondes destinée à contenir un réacteur de grande capacité de rétention réalisé en matériau transparent aux micro- 10 ondes, apte à contenir la quantité de produit à traiter.

On entend ici par grande quantité nominale de produit, une quantité d'environ un litre traitée à chaque cycle de chauffage.

L'invention trouve une application particulièrement avantageuse pour la mise en oeuvre de réactions de synthèse organique en continu ou non. L'invention 15 peut aussi avantageusement être utilisée pour mettre en oeuvre d'autres réactions chimiques ou physico-chimiques en milieu homogène ou hétérogène telles que par exemple des réactions de digestion d'extraction, de polymérisation, de distillation ou encore de séchage.

Depuis plusieurs années, l'énergie micro-ondes a été introduite dans des 20 appareils de Laboratoire pour réaliser des réactions de chimie analytique et de synthèse organique. A cet effet, on connaît du document EP - 0 155 893 appartenant à la Demanderesse, un appareil pour conduire des réactions chimiques par voie humide qui comprend un générateur de micro-ondes, une cavité d'application des micro-ondes destinée à contenir un récipient du type tube à essais contenant un échantillon de produit à traiter et au moins un réactif spécifique de ce produit, ledit 25 récipient étant réalisé en matériau transparent, transmettant les micro-ondes.

Un tel appareil permet seulement de réaliser des réactions chimiques à très faible volume puisque le récipient du type tube à essais contient que quelques millilitres d'échantillon.

La modification de cet appareil pour le traitement d'une grande quantité 30 nominale de produit et/ou de réactif n'est pas évidente a priori puisqu'elle impose une modification en forme et en dimension de la cavité d'application des micro-ondes de façon à ce qu'elle puisse accueillir un réacteur de grande capacité destiné à contenir la grande quantité de produit, tout en tenant compte de certaines contraintes 35 techniques essentielles comme la répartition homogène du champ micro-ondes à

l'intérieur de la cavité d'application, l'homogénéité de la température de chauffage du produit contenu dans le réacteur, l'agitation du produit contenu dans le réacteur, ainsi que la contrainte de sécurité d'utilisation de l'appareil incluant l'étanchéité de la cavité d'application vis-à-vis de la propagation des micro-ondes vers l'extérieur tout en respectant un encombrement réduit de l'appareil.

En outre, l'appareil décrit dans le document EP - 0 155 893 ne permet pas un fonctionnement en continu.

Par ailleurs, on connaît du document FR- 2 697 448 un dispositif de conduite d'opérations chimiques constitué par un four micro-ondes fermé par une porte frontale, à l'intérieur duquel est délimitée une enceinte de travail dans laquelle est positionné un réacteur de grande capacité de rétention. Ce réacteur comporte au moins un col qui traverse la paroi supérieure du four pour être relié à l'extérieur. Ce four micro-ondes est pourvu d'un magnétron apte à émettre un champ multimodes à l'intérieur de l'enceinte de travail.

L'inconvénient principal de ce dispositif est que l'on ne peut pas maîtriser la répartition du champ micro-ondes multimodes à l'intérieur de l'enceinte de travail. De ce fait, le produit contenu dans le réacteur peut présenter un gradient de température indésirable et on ne peut obtenir une bonne reproductibilité des réactions chimiques conduites à l'intérieur de ladite enceinte de travail.

En outre, un tel dispositif ne peut pas fonctionner en continu. Il fonctionne simplement de façon intermittente.

La présente invention propose un nouveau dispositif pour réaliser des réactions chimiques ou physico-chimiques sur une grande quantité nominale de produit du type comportant un générateur de micro-ondes et une cavité d'application des micro-ondes destinée à contenir un réacteur de grande capacité de rétention, réalisé en matériau transparent aux micro-ondes, apte à contenir la quantité de produit à traiter, qui permet de réaliser de façon reproductible lesdites réactions chimiques ou physico-chimiques à pression atmosphérique ou bien sous pression ou dépression, en fonctionnant en intermittence ou en continu.

Plus particulièrement dans le dispositif conforme à la présente invention, la cavité d'application est délimitée par une paroi latérale fermée de forme sensiblement cylindrique de révolution autour d'un axe X ainsi que par une paroi de fond pourvue d'une entrée des micro-ondes

5 dans la cavité, et est ouverte supérieurement pour la mise en place et l'extraction du réacteur, le générateur des micro-ondes est apte à émettre un champ micro-ondes monomode qui se propage via ladite entrée selon l'axe X dans la cavité d'application, cette dernière étant dimensionnée en  
10 fonction de la longueur d'onde du mode résonnant du champ micro-ondes dans la cavité d'application selon l'axe X de sorte que la valeur de ce champ micro-ondes est prédéterminée à tous les niveaux suivant l'axe X dans la cavité d'application, et il est prévu un couvercle destiné à fermer l'ouverture supérieure de la cavité d'application, de manière étanche vis-à-vis de la propagation des micro-ondes vers l'extérieur, et comportant au moins un conduit qui permet de raccorder l'intérieur de la cavité d'application à l'extérieur de sorte que l'intérieur de la cavité d'application est soumis à la pression atmosphérique.

15 Ainsi, selon l'invention, l'association de la cavité d'application présentant une forme particulière telle que définie ci-dessus, avec un générateur de champ micro-ondes monomode permet de maîtriser la répartition du champ micro-ondes émis à l'intérieur de la cavité d'application et de ce fait, la reproductibilité des réactions chimiques ou physico-chimiques conduites à l'intérieur de ladite cavité d'application.

20 Selon l'invention, le couvercle fermant la cavité d'application assure l'étanchéité du dispositif vis-à-vis de la propagation des micro-ondes vers l'extérieur, tout en permettant de réduire l'encombrement global du dispositif.

25 La cavité d'application du dispositif selon l'invention est soumis à la pression atmosphérique en étant reliée à l'extérieur par l'intermédiaire d'un conduit prévu dans le couvercle.

30 Toutefois, il est possible avantageusement de réaliser des réactions chimiques sous pression ou sous dépression dans cette cavité d'application en introduisant dans ladite cavité d'application un réacteur fermé fonctionnant sous pression ou sous dépression.

Avantageusement, selon l'invention la cavité d'application présente entre l'entrée des micro-ondes et son ouverture supérieure une hauteur correspondante à trois demi-longueurs d'onde du mode résonnant du champ micro-ondes dans ladite cavité.

35 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux du dispositif conforme à la présente invention, en vue d'un fonctionnement en continu, le réacteur comporte dans son fond une ouverture débouchant

5 dans une tubulure destinée à être introduite dans un orifice prévu dans la paroi de fond de la cavité d'application et débouchant à l'extérieur de ladite cavité d'application pour son raccordement avec une pompe d'amenée de produit et/ou de réactif, ledit orifice prévu dans la paroi de fond de la cavité d'application étant bordé extérieurement par une cheminée formant barrière à la propagation vers l'extérieur des micro-ondes, et un des conduits du couvercle prévu pour le raccordement de la cavité d'application avec l'extérieur permet de relier supérieurement, via une tubulure de sortie, l'intérieur du réacteur à une pompe de sortie du produit traité.

10 Ainsi, à l'aide du dispositif conforme à l'invention, on peut traiter en continu une grande quantité de produit en utilisant l'énergie micro-ondes ce qui apporte un réel gain de temps de réalisation des réactions chimiques conduites.

15 La description qui va suivre en regard des dessins annexés, donnés à titre d'exemples non limitatifs, fera bien comprendre en quoi consiste l'invention et comment elle peut être réalisée.

Sur les dessins annexés :

- la figure 1 est une vue schématique en coupe d'un premier mode de réalisation du dispositif pour réaliser des réactions chimiques conforme à la présente invention,
- la figure 2 est une vue schématique en coupe selon un plan perpendiculaire au plan de coupe de la figure 1 du dispositif représenté sur la figure 1,
- 25 - la figure 3 est une vue schématique en coupe d'un deuxième mode de réalisation du dispositif conforme à la présente invention,
- la figure 4 est une vue schématique en coupe d'un troisième mode de réalisation du dispositif conforme à la présente invention,
- la figure 5 est une vue schématique en coupe d'un quatrième mode de réalisation du dispositif conforme à la présente invention,
- 30 - la figure 6 est une vue schématique en coupe d'un cinquième mode de réalisation du dispositif conforme à la présente invention,
- la figure 7 est une vue schématique en coupe d'un sixième mode de réalisation du dispositif conforme à la présente invention.

35 Préliminairement, on notera que d'une figure à l'autre, les éléments identiques ou similaires ont été dans la mesure du possible désignés par les mêmes signes de référence et ne seront pas redécrits à chaque fois.

Sur les figures 1 et 2, on a représenté un premier mode de réalisation d'un dispositif pour réaliser des réactions chimiques ou physico-chimiques sur une grande quantité nominale de produit.

5 Selon le mode de réalisation représenté, le dispositif est agencé pour fonctionner de manière intermittente avec une quantité déterminée de produit à traiter.

10 Ce dispositif comprend un générateur de micro-ondes 10, une cavité d'application des micro-ondes 20 destinée à contenir un réacteur 30 de grande capacité de rétention, réalisé en matériau transparent aux micro-ondes, apte à contenir la quantité de produit à traiter.

15 La cavité d'application des micro-ondes 20 est délimitée par une paroi latérale 21 fermée de forme sensiblement cylindrique de révolution autour d'un axe X, ici vertical, constituant l'axe principal du dispositif, ainsi que par une paroi de fond 22 s'étendant transversalement à l'axe X et pourvue d'une entrée 23 des micro-ondes dans la cavité d'application 20. Cette cavité d'application 20 est ouverte en partie supérieure suivant une ouverture circulaire dont les dimensions sont telles qu'elle permet l'introduction du réacteur 30 dans ladite cavité d'application ainsi que son extraction hors de la cavité.

20 Le générateur des micro-ondes 10 est apte à émettre un champ micro-ondes monomode qui se propage à l'intérieur d'un guide d'ondes coudé 11 débouchant via l'entrée 23 à l'intérieur de la cavité.

25 Plus particulièrement, le guide d'ondes coudé 11 comporte une première partie horizontale 11a à l'extrémité de laquelle est positionné le magnétron 10 formant générateur de micro-ondes. Cette portion horizontale 11a se raccorde par un coude à une partie de raccordement verticale 11b s'étendant selon l'axe X de la cavité d'application 20 et débouchant à son extrémité dans la cavité d'application 20 via l'entrée 23. Au niveau du raccordement de la partie horizontale 11a et de la partie 30 verticale 11b du guide d'ondes 11, la paroi externe du guide d'ondes suit un pan coupé.

Bien entendu, selon une variante non représentée on peut prévoir un guide d'onde droit placé directement selon l'axe de la cavité d'application.

35 A l'intérieur de la cavité d'application 20 est positionné un réacteur 30 comportant une paroi latérale de forme sensiblement cylindrique de révolution autour de l'axe X, qui se raccorde de manière continue à un

fond fermé arrondi. Le réacteur 30 comporte une ouverture supérieure 31 dont la dimension correspond sensiblement à celle de l'ouverture supérieure de la cavité d'application. Le réacteur 30 présente une capacité de rétention de produit et/ou de réactif d'environ un litre et de préférence 5 ici de 800 millilitres.

Le réacteur 30 est positionné à l'intérieur d'un doigt de gant 50 qui se positionne dans la cavité d'application entre la paroi latérale 21 de la cavité d'application 20 et la paroi latérale du réacteur 30, en présentant une forme similaire à celle de la cavité d'application 20 et également une 10 ouverture supérieure pour la mise en place et l'extraction du réacteur. L'ouverture supérieure de la cavité d'application est bordée intérieurement par une collerette périphérique sur lequel repose un bord périphérique 32 entourant l'ouverture supérieure 31 du réacteur 30 de telle sorte que le réacteur 30 est suspendu à l'intérieur de la cavité 15 d'application, et est entouré par le doigt de gant 50.

Il est prévu au niveau de la collerette périphérique intérieure de la cavité d'application un ergot anti-rotation 32a destiné à s'engager dans un évidement correspondant du bord périphérique 32 du réacteur pour éviter 20 une éventuelle rotation du réacteur autour de l'axe X dans la cavité d'application.

En outre, le doigt de gant 50 comporte un fond positionné sur la paroi de fond 22 de la cavité d'application 20, et dont la partie centrale 51 se prolonge à l'intérieur de la partie de raccordement verticale 11b du guide d'ondes 11.

25 Ce doigt de gant 50 protège la cavité d'application 20 ainsi que le guide d'ondes 11 lors d'un éventuel claquage du réacteur sous le chauffage par micro-ondes.

On remarquera que le réacteur 30 comporte des plots 33 situés juste 30 en dessous de son ouverture supérieure 31 et qui s'étendent vers l'intérieur du réacteur 30 en saillie transversalement du plan de la paroi latérale dudit réacteur. Ces plots 33 permettent l'extraction du réacteur 30 hors de la cavité d'application 20.

La cavité d'application des micro-ondes 20 est réalisée en acier inox et est dimensionnée en fonction de la longueur d'onde du mode résonnant 35 du champ micro-ondes selon l'axe X dans la cavité d'application, de sorte que la valeur de ce champ micro-ondes est prédéterminée à tous les niveaux suivant l'axe X dans la cavité d'application et plus

particulièrement dans tous les plans transversaux à l'axe X.

Ceci est particulièrement avantageux pour assurer la bonne conduite et la reproductibilité des réactions chimiques ou physico-chimiques réalisées à l'intérieur de la cavité d'application. Ainsi, la température du produit à traiter contenu dans le réacteur est homogène.

Plus particulièrement, préférentiellement, les dimensions de la cavité d'application 20 ont été déterminées pour que la fréquence de résonnance du champ micro-ondes à l'intérieur de ladite cavité, au mode fondamental  $TE_{103}$ , soit égale à 2,45 GHz. Ainsi, le diamètre de ladite cavité d'application est égal environ à 154 millimètres et sa hauteur est égale environ à 206 millimètres. La hauteur de ladite cavité d'application, comprise entre l'entrée des micro-ondes 23 et son ouverture circulaire est déterminée de sorte qu'elle corresponde à trois demi-longueurs d'onde du mode résonnant du champ micro-ondes dans ladite cavité.

On obtient alors expérimentalement un champ micro-ondes nul au niveau de l'entrée 23 de ladite cavité d'application avec un effet d'angle du coude du guide d'onde assez faible. Ceci est dû au fait que l'onde stationnaire à l'intérieur du guide d'onde 11 ne présente pas d'amplitude maximale au niveau de l'angle droit du coude mais juste après celui-ci. De plus, on obtient dans la hauteur active de la cavité d'application trois valeurs maximales du champ micro-ondes au mode fondamental  $TE_{103}$ .

Afin d'éviter la propagation vers l'extérieur du champ micro-ondes émis à l'intérieur de la cavité d'application 20, il est prévu, comme le montre les figures 1 et 2, un couvercle 40 destiné à fermer l'ouverture supérieure de la cavité d'application 20, de manière étanche vis-à-vis de la propagation des micro-ondes vers l'extérieur.

Ce couvercle 40 vient se positionner sur une collerette 24 prévue extérieurement autour de l'ouverture supérieure de la cavité d'application. Le couvercle 40 est positionné à l'aide de plots de centrage 47 introduits dans des trous formés dans la collerette de support 24 de la cavité d'application 20.

Le couvercle 40 est pourvu sur sa face interne tournée vers l'intérieur de la cavité d'application d'un piège quart d'onde 44 évitant ainsi la propagation des micro-ondes émis dans la cavité d'application vers l'extérieur par le couvercle. En outre, il comporte sur cette face interne en dessous du piège quart d'onde dans une région centrale centrée autour de l'axe X un joint d'étanchéité 48 couvrant la surface de l'ouverture

supérieure 31 du réacteur 30.

Le couvercle 40 présente trois conduits 41, 42, 43 raccordant l'intérieur de la cavité d'application 20, et selon le mode de réalisation représenté sur les figures 1 et 2 l'intérieur du réacteur 30, à l'extérieur du dispositif de telle sorte que selon le mode de réalisation représenté sur les figures 1 et 2, la cavité d'application 20 et l'intérieur du réacteur 30 est soumis à la pression atmosphérique. Les deux conduits 42, 43 sont placés symétriquement de part et d'autre de l'axe X.

Le joint d'étanchéité 48 comporte trois ouvertures permettant de raccorder l'intérieur du réacteur 30 avec les conduits 41, 42, 43 du couvercle 40 débouchant vers l'extérieur.

Les conduits 41, 42, 43 prévus dans le couvercle et reliant l'intérieur de la cavité d'application 20 et ici l'intérieur du réacteur 30 à l'extérieur, permettent notamment le prélèvement d'échantillons de produit au cours de la réaction chimique, l'injection de produits et/ou de réactifs, l'extraction des vapeurs émises par la réaction chimique. On peut prévoir plus particulièrement que le conduit 41 permette le prélèvement d'échantillons et/ou la réalisation de mesures auxiliaires, et que le conduit 42 permette l'extraction des vapeurs. Ce conduit 42 est alors raccordé à un système d'aspiration externe non représenté, comprenant un réfrigérant permettant de recon denser les vapeurs émises lors de la réaction chimique. Un tel système peut permettre au dispositif de fonctionner à reflux ou en phase de mise à sec.

Le conduit 43 peut être lui plus particulièrement associé à un dispositif d'injection de produits et/ou de réactifs au cours de la réaction chimique.

En outre, le couvercle 40 est verrouillé sur la cavité d'application 20 par l'intermédiaire d'au moins deux poignées de verrouillage 45', 45" actionnées sur le couvercle 40 par l'intermédiaire de quatre ressorts de rappel 45a de sorte qu'elles peuvent prendre deux positions, une position ouverte et une position verrouillée représentée plus particulièrement sur la figure 2, dans laquelle les poignées de verrouillage 45', 45" sont verrouillées sur une partie de support externe liée à la cavité d'application 20.

En position verrouillée, les deux poignées de verrouillages 45', 45" établissent un contact avec deux contacteurs 46', 46" qui émettent alors un signal de sécurité. Les deux contacteurs 46', 46" sont connectés à un

troisième contacteur de sécurité 46''' représenté plus particulièrement sur la figure 1 qui permet de vérifier que le contact des premier et second contacteurs 46', 46'' a bien été établi.

En outre, comme on peut le voir sur les figures 1 et 2, il est prévu un agitateur comprenant un arbre d'entraînement en rotation 1 s'étendant selon l'axe X et portant à son extrémité inférieure des pales d'agitation 1a destinées à être plongées dans le produit contenu dans le réacteur. L'arbre d'entraînement en rotation 1 émerge à l'extérieur de la cavité d'application en traversant de manière étanche le couvercle 40. Cet agitateur permet d'homogénéiser le produit à traiter au cours de la réaction chimique.

La cavité d'application 20 comporte avantageusement sur le côté extérieur de sa paroi latérale 21 des grilles 2 pour visualiser l'intérieur de la cavité d'application. A cet effet, on remarquera que dans le carter 3 du dispositif à l'intérieur duquel est positionnée la cavité d'application 20, il est prévu une fenêtre transparente 4 positionnée en face des grilles de visualisation 2. En outre, de façon avantageuse, il est prévu comme le montre plus particulièrement la figure 2, des lampes d'éclairage 5 facilitant la visualisation de l'intérieur de la cavité d'application par l'intermédiaire de la fenêtre transparente du carter et des grilles de visualisation prévues sur la face externe de la cavité d'application.

Le dispositif représenté sur les figures 1 et 2 comporte un dispositif de mesure de la température 60 du produit à traiter durant la réaction chimique ou physico-chimiques réalisée, disposé en dessous de la cavité d'application selon l'axe X. Ce dispositif de mesure de la température 60 comporte un capteur infrarouge 61 apte à capter directement ou indirectement un rayonnement infrarouge émis selon l'axe X par le produit chauffé dans le réacteur. Selon la variante représentée sur les figures, ce capteur infrarouge 61 est positionné en dessous de la cavité d'application et plus particulièrement en dessous du guide d'ondes 11, de manière décalée par rapport à l'axe X de la cavité d'application. Il est positionné face à un miroir de visée 62 réalisé en acier inox, placé sur l'axe X et orienté à 45 degré par rapport audit axe X.

Il est prévu dans le pan coupé du guide d'ondes, une ouverture ou trou de visée bordé par une cheminée 64 formant barrière à la propagation vers l'extérieur des micro-ondes. Ce trou de visée est placé sur l'axe X face au miroir de visée 62. En outre, il est prévu une fenêtre de

visée 63 positionnée dans la partie centrale du fond du doigt de gant 51 rentrant dans la partie de raccordement verticale 11a du guide d'ondes. Cette fenêtre de visée 63 s'étend transversalement à l'axe X face au trou de visée prévu dans la paroi en pan coupé du guide d'ondes.

5 Ainsi, le rayonnement infrarouge émis par le produit chauffé sous micro-ondes traverse alors la fenêtre de visée 63 et le trou de visée pratiqué dans la paroi en pan coupé du guide d'ondes, pour atteindre le miroir de visée 62 qui réfléchit le rayonnement émis vers le capteur infrarouge 61. Le capteur infrarouge 61 peut être connecté à un système 10 d'asservissement de la réaction chimique en fonction de la température mesurée du produit contenu dans le réacteur.

Bien entendu, on peut prévoir que le capteur infrarouge soit placé suivant l'axe X et reçoive alors directement le rayonnement émis par le produit chauffé.

15 En outre, selon une autre variante non représentée, on peut prévoir que le dispositif de mesure de la température du produit contenu dans le réacteur, soit disposé sur un côté latéral de la cavité d'application. Ledit dispositif de mesure comprend alors un capteur infrarouge apte à capter via un orifice prévu dans la paroi latérale de ladite cavité d'application, 20 un rayonnement infrarouge émis selon un axe transversal à l'axe X par le produit chauffé dans le réacteur.

Sur la figure 3, on a représenté un deuxième mode de réalisation du dispositif conforme à la présente invention. Le dispositif est ici agencé de manière à fonctionner sous pression ou sous dépression. Il comporte alors 25 un réacteur fermé positionné à l'intérieur de la cavité d'application ouverte vers l'extérieur via le conduit 41 prévu dans le couvercle 40. Ce réacteur fermé 30 est réalisé par l'assemblage de parois latérales en verre 30a avec une paroi de fond 30b et une paroi supérieure 30b. La paroi de fond et la paroi supérieure 30b du réacteur 30 sont assemblées sur les 30 bords inférieur et supérieur des parois latérales 30a par l'intermédiaire de joints d'étanchéité 30c. A l'intérieur du réacteur 30, il est ainsi défini un espace intérieur fermé et étanche vis-à-vis de l'extérieur. La paroi supérieure 30b du réacteur 30 est liée et maintenue sous pression par l'intermédiaire d'une plaque de maintien 30d qui s'étend transversalement 35 sur toute la largeur de la cavité d'application 20 et qui comporte un bord vissé dans un filetage 26 prévu sur la face interne de la paroi latérale 21 de la cavité d'application 20 juste en dessous de son ouverture supérieure.

Ainsi, le réacteur fermé 30 peut fonctionner sous pression ou sous dépression par rapport à la pression atmosphérique régnant à l'intérieur de la cavité d'application 20. A cet effet, il est prévu selon le mode de réalisation représenté sur la figure 3, un capteur de pression 200 introduit 5 dans le coeur du réacteur 30 via le conduit 42 du couvercle 40, puis via un orifice prévu dans la plaque de maintien 30d et enfin via un orifice prévu dans la plaque supérieure 30b du réacteur. Ce capteur de pression permet de mesurer la pression ou la dépression régnant à l'intérieur du réacteur 30. En outre, en cas de rupture du réacteur, il est prévu un dispositif 10 d'aspiration 300 avec une buse d'aspiration 301 positionnée dans la cavité d'application 20, à la sortie du conduit 43 prévu dans le couvercle 40. Cette buse d'aspiration débouche via un orifice prévu dans la plaque de maintien 30d sur la paroi supérieure 30b du réacteur 30 par l'intermédiaire d'une pastille de sécurité.

15 Le dispositif d'aspiration 300 est connecté à la buse d'aspiration 301 par l'intermédiaire du conduit 43. En cas de rupture du réacteur, la pastille de sécurité se rompt et la buse d'aspiration associée au dispositif d'aspiration se met en marche pour aspirer les débris du réacteur.

20 Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 3, la partie 50 du doigt de gant située à l'intérieur de la cavité d'application 20 n'existe plus, seule la partie 51 du doigt de gant plongeant à l'intérieur du guide d'ondes 11 est conservée avec la fenêtre de visée 63 pour la mesure de la température comme cela a été décrit précédemment.

25 Sur la figure 4, on a représenté un troisième mode de réalisation du dispositif conforme à l'invention, en vue d'un fonctionnement en continu du dispositif. L'agencement du dispositif représenté sur la figure 4 permet la conduite de réactions chimiques telles que de la synthèse organique, en continu.

30 Selon ce mode de réalisation, le réacteur 30 de forme similaire à celle du réacteur représenté sur les figures 1 et 2, comporte dans son fond une ouverture 34 raccordée à une tubulure 35 destinée à traverser le doigt de gant 50 et un orifice 24 prévu dans la paroi de fond 22 de la cavité d'application 20 pour déboucher à l'extérieur de la cavité d'application et être raccordée à une pompe (non représentée) d'amenée de produits et/ou 35 des réactifs. L'orifice 24 prévu dans la paroi de fond 22 de la cavité d'application 20 est bordé extérieurement par une cheminée 25 formant barrière anti-propagation vers l'extérieur des micro-ondes émises dans la

cavité d'application. En partie supérieure du réacteur 30, il est prévu une tubulure 36 plongeant dans le réacteur 30, et plus particulièrement dans le produit à traiter, et traversant le couvercle 40 via le conduit 41 de façon à pouvoir être raccordée à l'extérieur de la cavité d'application à une pompe 5 (non représentée) de sortie du produit traité.

Il est possible d'ajuster la position de la tubulure 36 en hauteur en fonction du produit ou du niveau du produit à traiter.

Sur la figure 5, on a représenté un quatrième mode de réalisation du dispositif conforme à la présente invention. Selon ce mode de réalisation, 10 le dispositif est agencé pour réaliser des réactions chimiques en continu sur des gaz. On retrouve alors l'ouverture 34 prévue dans la partie de fond du réacteur 30, raccordée à la tubulure 35 traversant le doigt de gant et la cavité d'application par l'orifice 24 prévu dans la paroi de fond 22 de la cavité d'application et bordé par la cheminée 25, pour être raccordée à une 15 amenée de produit et /ou de réactif gazeux. De plus, il est prévu également une tubulure 36 plongeant à l'intérieur du réacteur 30 et émergeant à l'extérieur de la cavité d'application via le conduit 41 prévu dans le couvercle 40 fermant l'ouverture supérieure de la cavité d'application, pour son raccordement à un système de stockage et de filtration des fines.

20 Selon le mode de réalisation représenté sur la figure 5, l'arbre 1 de l'agitateur est utilisé ici comme un arbre support portant à son extrémité inférieure plongeant dans le réacteur, un support fritté 1b s'étendant transversalement à l'axe X et bloqué sur des tétons intérieurs 37 du réacteur 30. Le support fritté 1b sépare l'intérieur du réacteur en deux 25 chambres, une chambre inférieure communiquant avec l'orifice 34 raccordé vers l'extérieur par la tubulure 35 et une chambre supérieure de réaction communiquant avec la tubulure 36.

Le réactif ou le catalyseur 100 se présente sous la forme d'un gaz situé 30 dans la chambre supérieure de réaction du réacteur, l'entrée du produit gazeux se fait par la tubulure 35 dans la chambre inférieure. Après avoir traversé le support fritté 1b, la sortie des gaz traités se fait par l'intermédiaire de la tubulure 36 vers un système de stockage et de filtration des fines. On peut voir qu'au niveau de la sortie de la tubulure 36, 35 il est prévu une soupape de sécurité S en cas de fonctionnement sous pression du dispositif.

Sur la figure 6, on a représenté un autre mode de réalisation de fonctionnement en continu du dispositif conforme à la présente

invention. Selon le mode de réalisation de la figure 6, le réacteur 30 du dispositif se présente sous la forme d'un tube parcourant un chemin en zigzag à l'intérieur de la cavité d'application entre la paroi de fond de la cavité d'application et son ouverture supérieure. Le réacteur 30 comporte en partie inférieure dans le fond de la cavité d'application une portion de tube transversale 30' par rapport à l'axe X de la cavité d'application qui se raccorde par la tubulure 35 verticale à l'extérieur de la cavité d'application via l'orifice 24 prévu dans la paroi de fond 22 de la cavité d'application 20. Par cette tubulure 35, on fait arriver du produit et/ou du réactif par l'intermédiaire d'une pompe ici non représentée. Le produit et le réactif mélangés parcourent le chemin en zigzag défini par le réacteur en forme de tube 30 pour arriver au niveau du couvercle 40.

Juste en dessous du couvercle 40, le tube 30 comporte une partie transversale horizontale 30" connectée à une tubulure 36 qui traverse selon l'axe X de manière étanche le couvercle 40 et est relié à l'extérieur du dispositif, à une pompe ici non représentée. Par la tubulure 36 sort le produit traité vers une unité de stockage ou de recyclage. Un tel système représenté sur la figure 6 peut fonctionner à pression atmosphérique ou sous pression. Dans le cas, où il fonctionne sous pression, il est prévu deux soupapes de sécurité S, une soupape S est positionnée à l'entrée du réacteur à l'extérieur de la cavité d'application 20 sur la tubulure 35 et une soupape de sécurité S est placée à la sortie du réacteur à l'extérieur de la cavité d'application 20 sur la tubulure 36.

Par l'intermédiaire de ces soupapes de sécurité, on peut régler et ajuster la pression à l'intérieur du réacteur 30.

Bien entendu, selon une variante non représentée, on peut prévoir que le tube 30 formant réacteur suive une trajet droit à l'intérieur de la cavité d'application.

Sur la figure 7, on représenté un dernier mode de réalisation de fonctionnement en intermittence du dispositif conforme à l'invention, selon lequel le doigt de gant 50 forme un récipient pour contenir si besoin est, un réfrigérant liquide ou gazeux permettant de refroidir le produit contenu dans le réacteur afin de stopper ou ralentir éventuellement la réaction chimique ou physico-chimique en cours et éviter ainsi un emballage de ladite réaction.

Pour ce faire, le doigt de gant 50 comporte dans sa paroi de fond, deux orifices 52, 53 positionnés de part et d'autre de la partie centrale 51 qui

s'engage dans le guide d'onde, symétriquement à l'axe X. Dans lesdits orifices 52, 53 sont placées respectivement des tubulures 54, 55. Lesdites tubulures 54, 55 traversent de manière étanche la paroi de fond 22 de la cavité d'application 20 pour émerger à l'extérieur de celle-ci.

5        Une première tubulure 54 comporte une extrémité interne qui débouche au niveau de l'orifice 52 à l'intérieur du doigt de gant et est raccordée à son extrémité externe à une source de réfrigérant pour permettre le remplissage en réfrigérant dudit doigt de gant.

10      La deuxième tubulure 55 se prolonge à l'intérieur du doigt de gant jusqu'à un certain niveau de remplissage et fonctionne à la manière d'un siphon pour vider le doigt de gant au-delà d'un certain niveau de réfrigérant. La sortie de cette deuxième tubulure peut éventuellement être raccordée à une pompe non représentée pour accélérer le débit de sortie du réfrigérant.

15      La présente invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés, mais l'homme du métier pourra envisager toute variante conforme à son esprit.

REVENDICATIONS

1. Dispositif pour réaliser des réactions chimiques ou physico-chimiques sur une grande quantité nominale de produit, comprenant un générateur de micro-ondes (10) et une cavité d'application des micro-ondes (20) destinée à contenir un réacteur (30) de grande capacité de rétention, réalisé en matériau transparent aux micro-ondes, apte à contenir la quantité de produit à traiter, caractérisé en ce que ladite cavité d'application (20) est délimitée par une paroi latérale (21) fermée de forme sensiblement cylindrique de révolution autour d'un axe X ainsi que par une paroi de fond (22) pourvue d'une entrée (23) des micro-ondes dans la cavité d'application (20), et est ouverte supérieurement pour la mise en place et l'extraction du réacteur (30), en ce que le générateur des micro-ondes (10) est apte à émettre un champ micro-ondes monomode qui se propage via ladite entrée (23) suivant l'axe X dans la cavité d'application (20), cette dernière étant dimensionnée en fonction de la longueur d'onde du mode résonnant du champ micro-ondes dans la cavité d'application (20) le long de l'axe X de sorte que la valeur de ce champ micro-ondes est prédéterminée à tous les niveaux suivant l'axe X dans la cavité d'application (20), et en ce qu'il est prévu un couvercle (40) destiné à fermer l'ouverture supérieure de la cavité d'application (20), de manière étanche vis-à-vis de la propagation des micro-ondes vers l'extérieur, et comportant au moins un conduit (41) qui permet de raccorder l'intérieur de la cavité d'application (20) à l'extérieur de sorte que l'intérieur de ladite cavité d'application (20) est soumis à la pression atmosphérique.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cavité d'application (20) présente entre l'entrée (23) des micro-ondes et son ouverture supérieure une hauteur correspondante à trois demi-longueurs d'onde du mode résonnant du champ micro-ondes dans ladite cavité.

3. Dispositif selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le couvercle (40) comporte sur sa face interne tournée vers la cavité d'application (20) un piège quart d'onde.

4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le couvercle (40) comprend sur son bord extérieur aux moins deux poignées de verrouillage (45', 45'') placées symétriquement par rapport à l'axe X et aptes à venir se verrouiller sur

une partie de support liée à la cavité d'application (20).

5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il est prévu des contacteurs (46', 46'', 46''') aptes à émettre un signal de sécurité lorsque les poignées de verrouillage (45', 45'') sont verrouillées sur ladite partie de support.

10. 6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le couvercle (40) comporte au moins trois conduits (41, 42, 43) raccordant l'intérieur de la cavité d'application (20) à l'extérieur, deux conduits (42, 43) étant placés symétriquement de part et d'autre de l'axe X, lesdits conduits (41, 42, 43) permettant notamment le prélèvement d'échantillons de produit au cours de la réaction chimique sur la grande quantité de produit, l'extraction des vapeurs émises par la réaction chimique, l'injection de produits et/ou de réactifs au cours de la réaction chimique.

15. 7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le générateur des micro-ondes (10) est raccordé à l'intérieur de la cavité d'application (20) par l'intermédiaire d'un guide d'ondes (11), comportant une partie de raccordement (11b) s'étendant selon l'axe X de la cavité d'application (20) et débouchant à son extrémité dans ladite cavité d'application (20) via ladite entrée (23).

20. 8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est prévu un dispositif de mesure de la température du produit contenu dans le réacteur, disposé sur un côté latéral de la cavité d'application et comprenant un capteur infrarouge apte à capter via un orifice prévu dans la paroi latérale de ladite cavité d'application, un rayonnement infrarouge émis selon un axe transversal à l'axe X par le produit chauffé dans le réacteur.

25. 9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est prévu un dispositif de mesure de la température (60) du produit contenu dans le réacteur, disposé en dessous de la cavité d'application (20) selon l'axe X, ledit dispositif de mesure de la température (60) comprenant un capteur infrarouge (61) apte à capter un rayonnement infrarouge émis selon l'axe X par le produit chauffé dans le réacteur (30).

30. 10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que la mesure de la température est réalisée au travers d'une ouverture formée dans une paroi d'un guide d'ondes (11) raccordé à la cavité d'application

(20), ladite ouverture étant bordée extérieurement par une cheminée (64) formant barrière d'absorption des micro-ondes afin d'éviter leur propagation vers l'extérieur.

11. Dispositif selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce  
5 qu'il est prévu un miroir (62) placé à 45 degré sur l'axe X, apte à  
transmettre le rayonnement infrarouge émis par le produit chauffé dans  
le réacteur (30), vers le capteur infrarouge (61) positionné de manière  
décalée par rapport à l'axe X de la cavité d'application (20).

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 11,  
10 caractérisé en ce qu'il est prévu un agitateur comportant un arbre  
d'entraînement en rotation (1) portant des pales d'agitation (1a) destinées  
à être plongées dans la quantité de produit contenue dans le réacteur (30)  
placé à l'intérieur de la cavité d'application (20), l'arbre d'entraînement  
en rotation (1) s'étendant selon l'axe X et émergeant à l'extérieur de la  
15 cavité d'application (20) en traversant de manière étanche le couvercle  
(40).

13. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le réacteur (30) comporte d'une part une paroi latérale de forme sensiblement cylindrique de révolution autour de l'axe X, qui se raccorde continuellement à un fond fermé arrondi, et d'autre part une ouverture supérieure (31) dont la dimension correspond sensiblement à celle de l'ouverture supérieure de la cavité d'application (20).

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que le réacteur est positionné à l'intérieur d'un doigt de gant (50) placé dans la cavité d'application (20), ledit doigt de gant (50) comportant un fond dont la partie centrale (51) se prolonge à l'intérieur de la partie de raccordement (11b) du guide d'ondes (11).

15. Dispositif selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il est prévu dans le fond de la partie centrale du doigt de gant (50, 51) une fenêtre de visée (63) pour le rayonnement infrarouge de mesure de la température.

16. Dispositif selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le fond du doigt de gant (50) comporte deux orifices (52, 53) placés symétriquement par rapport à l'axe X de la cavité d'application (20) et dans chacun desquels est positionnée une tubulure (54, 55) qui traverse de manière étanche la paroi de fond (22) de ladite cavité d'application (20) pour émerger à l'extérieur de celle-ci, lesdites tubulures (54, 55)

permettant l'arrivée et la sortie d'un réfrigérant à l'intérieur du doigt de gant (50) autour du réacteur (30) afin de refroidir rapidement le produit contenu dans le réacteur (30) pour stopper ou ralentir éventuellement la réaction chimique en cours.

5 17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'en vue d'un fonctionnement en continu, le réacteur (30) comporte dans son fond une ouverture (34) débouchant dans une tubulure (35) destinée à être introduite dans un orifice (24) prévu dans la paroi de fond (22) de la cavité d'application (20) et débouchant à 10 l'extérieur de ladite cavité d'application pour son raccordement avec une pompe d'amenée de produit et/ou de réactif, ledit orifice (24) prévu dans la paroi de fond (22) de la cavité d'application (20) étant bordé extérieurement par une cheminée (25) formant barrière à la propagation vers l'extérieur des micro-ondes, et un des conduits (41) du couvercle (40) 15 prévu pour le raccordement de la cavité d'application (20) avec l'extérieur permet de relier supérieurement via une tubulure de sortie (36) l'intérieur du réacteur (30) à une pompe de sortie du produit traité.

18. Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'en vue de réaliser des réactions chimiques en continu sur des gaz, il est prévu un arbre support (1) s'étendant selon l'axe X et portant à son extrémité plongeant dans le réacteur (30) un support fritté (1b) qui s'étend transversalement à l'axe X et séparant l'intérieur du réacteur (30) en deux chambres, une chambre inférieure d'arrivée des produits gazeux à traiter communiquant via l'orifice (34) prévu dans le fond du réacteur (30) avec la tubulure d'entrée (35) et une chambre supérieure de réaction où se trouve un réactif ou catalyseur (100) sous forme de gaz, communiquant avec la tubulure (36) par laquelle s'effectue la sortie des gaz traités.

19. Dispositif selon la revendication 17, caractérisé en ce que le réacteur (30) se présente sous la forme d'un tube suivant un trajet en zigzag ou droit dans la cavité d'application (20), ledit tube comprenant une partie supérieure de raccordement (36) à l'extérieur de la cavité d'application (20) qui traverse de manière étanche le couvercle (40) et une partie inférieure (35) de raccordement à l'extérieur qui traverse de manière étanche un orifice (24) prévu dans la paroi de fond (22) de la cavité d'application (20) et débouche vers l'extérieur de la cavité .

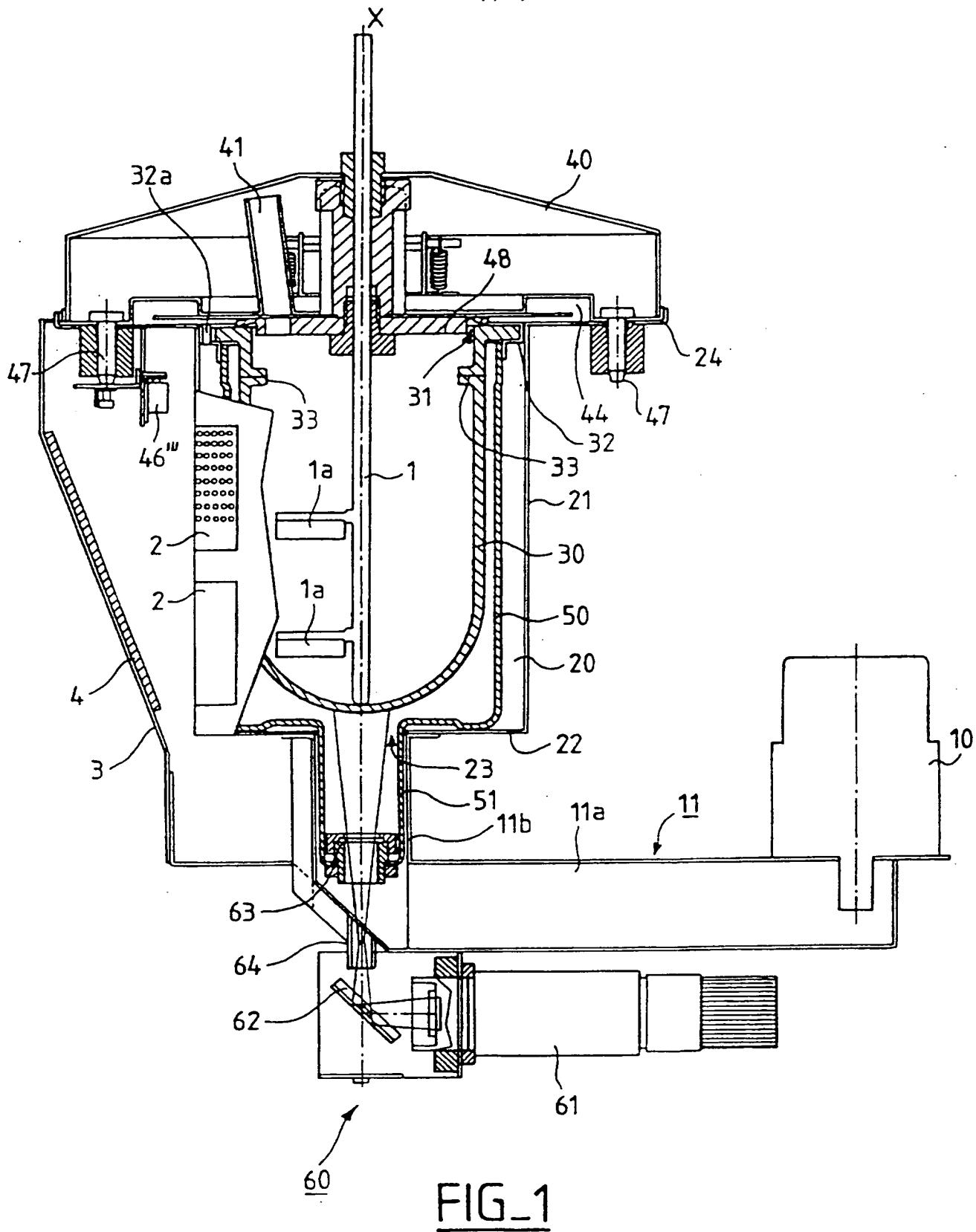
20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisé en ce qu'à l'extérieur de la cavité d'application (20), il est

prévu sur la tubulure d'entrée (35) et sur la tubulure de sortie (36) des soupapes de sécurité (S) permettant un fonctionnement du dispositif sous pression.

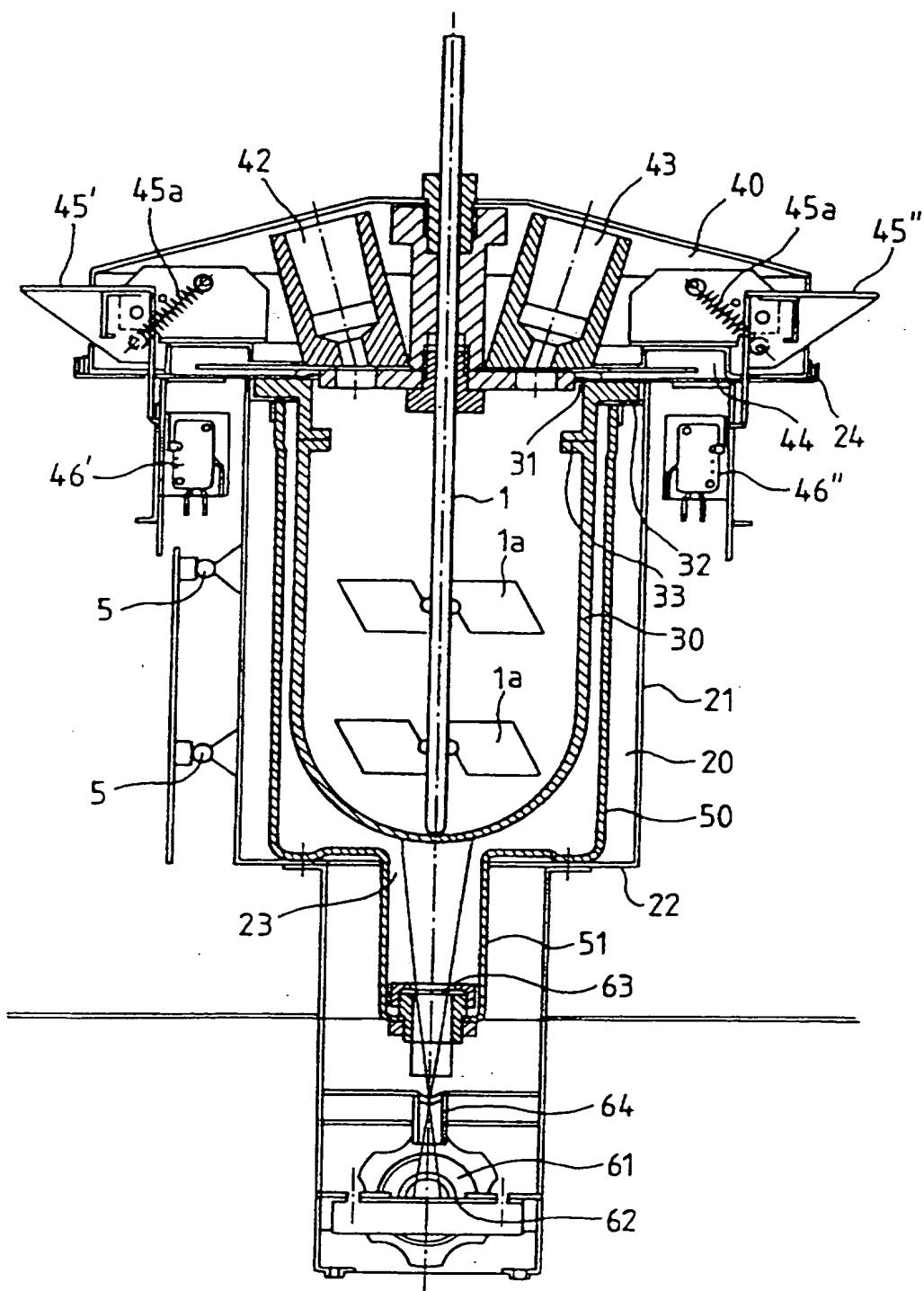
21. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le réacteur (30) est un réacteur fermé pour un fonctionnement sous pression ou sous dépression, constitué par des parois latérales (30a), une paroi supérieure (30b) et une paroi inférieure (30b) assemblées de manière à délimiter un espace intérieur fermé et étanche vis-à-vis de l'extérieur, la paroi supérieure (30b) du réacteur (30) étant liée à une plaque de maintien (30d) vissée dans un filetage (26) prévu en partie supérieure sur la face interne de la paroi latérale (21) de la cavité d'application (20).

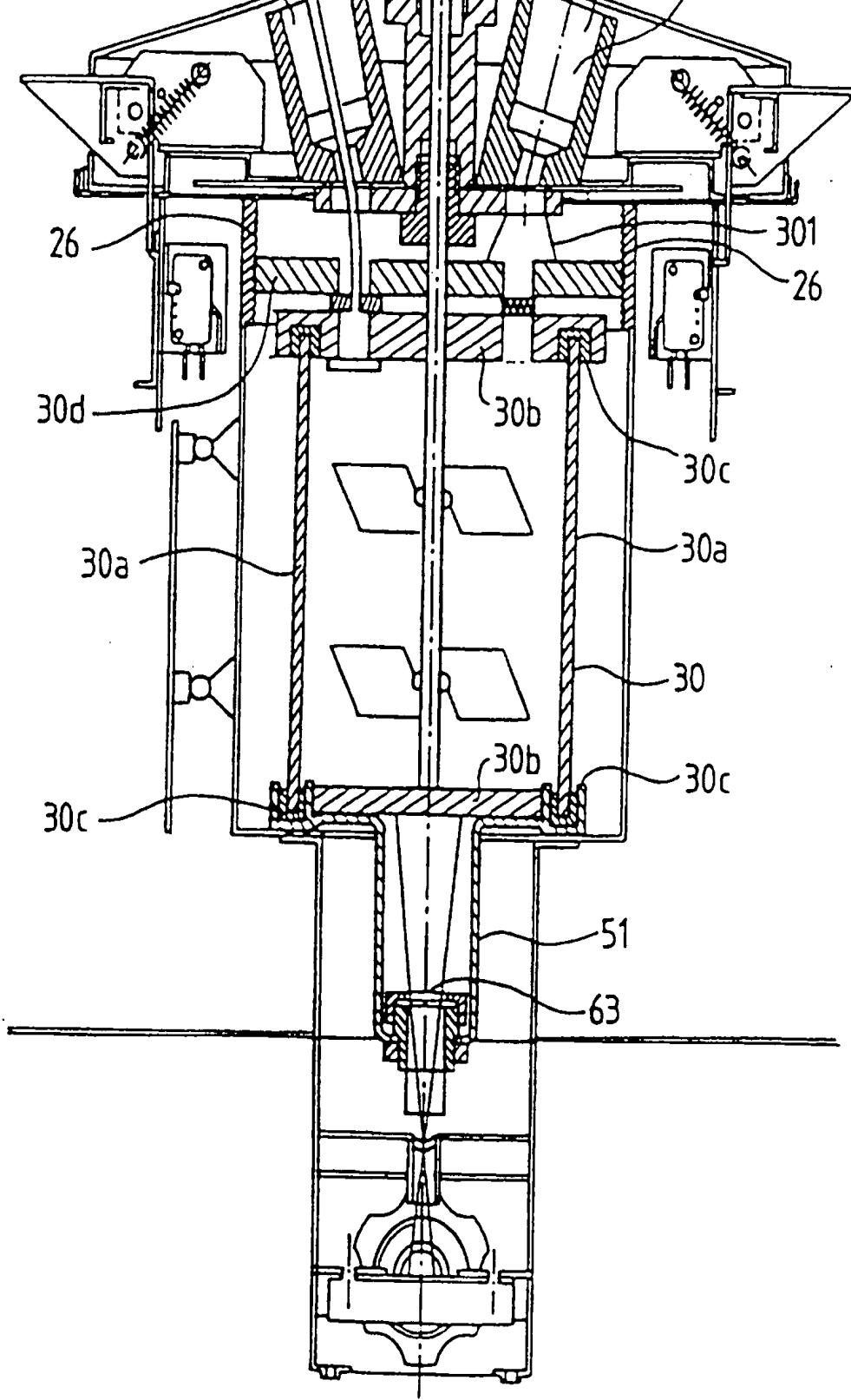
22. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que le réacteur (30) présente une capacité de rétention de produit et/ou de réactif d'environ un litre.

1/7



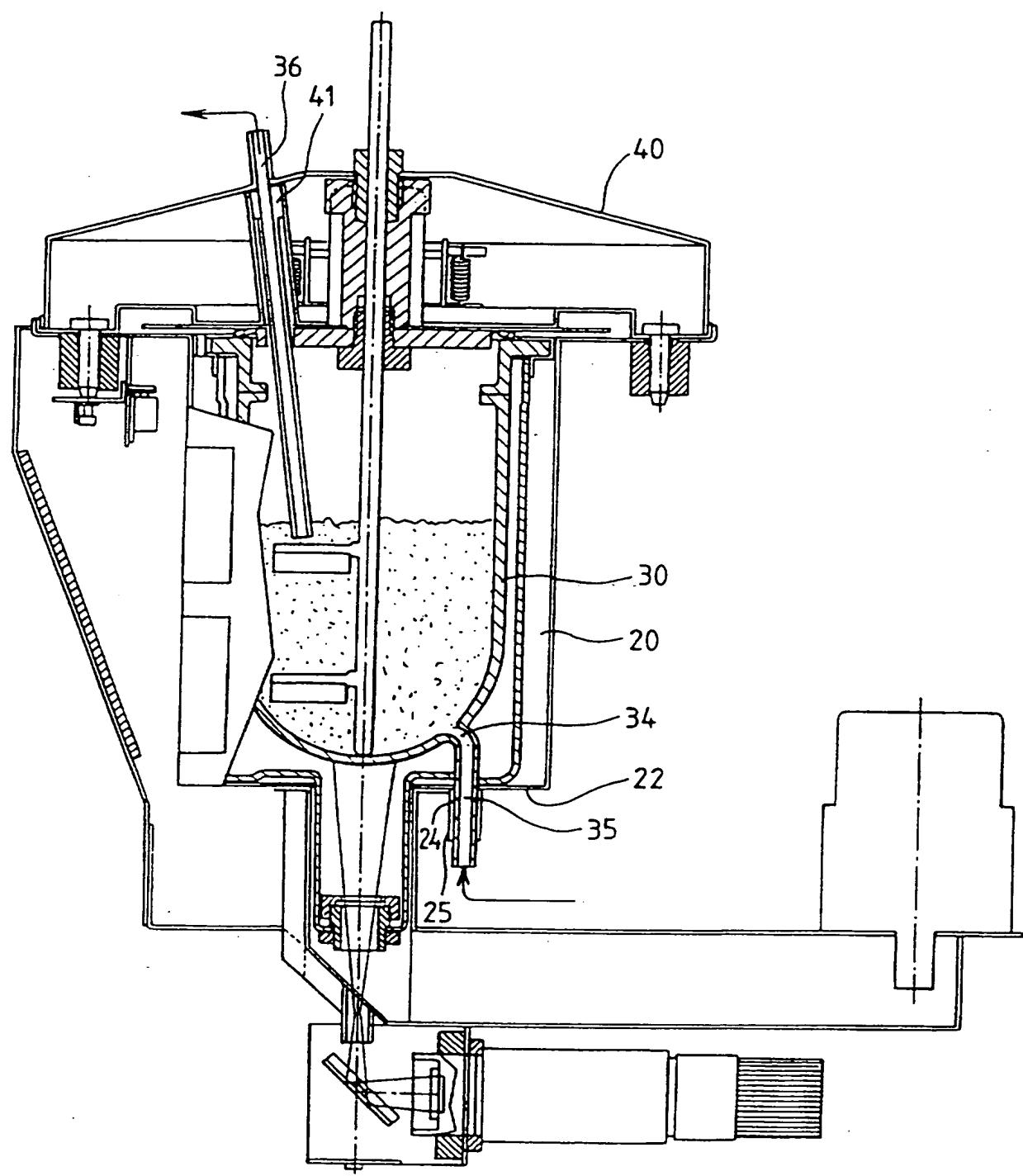
2/7

FIG\_2



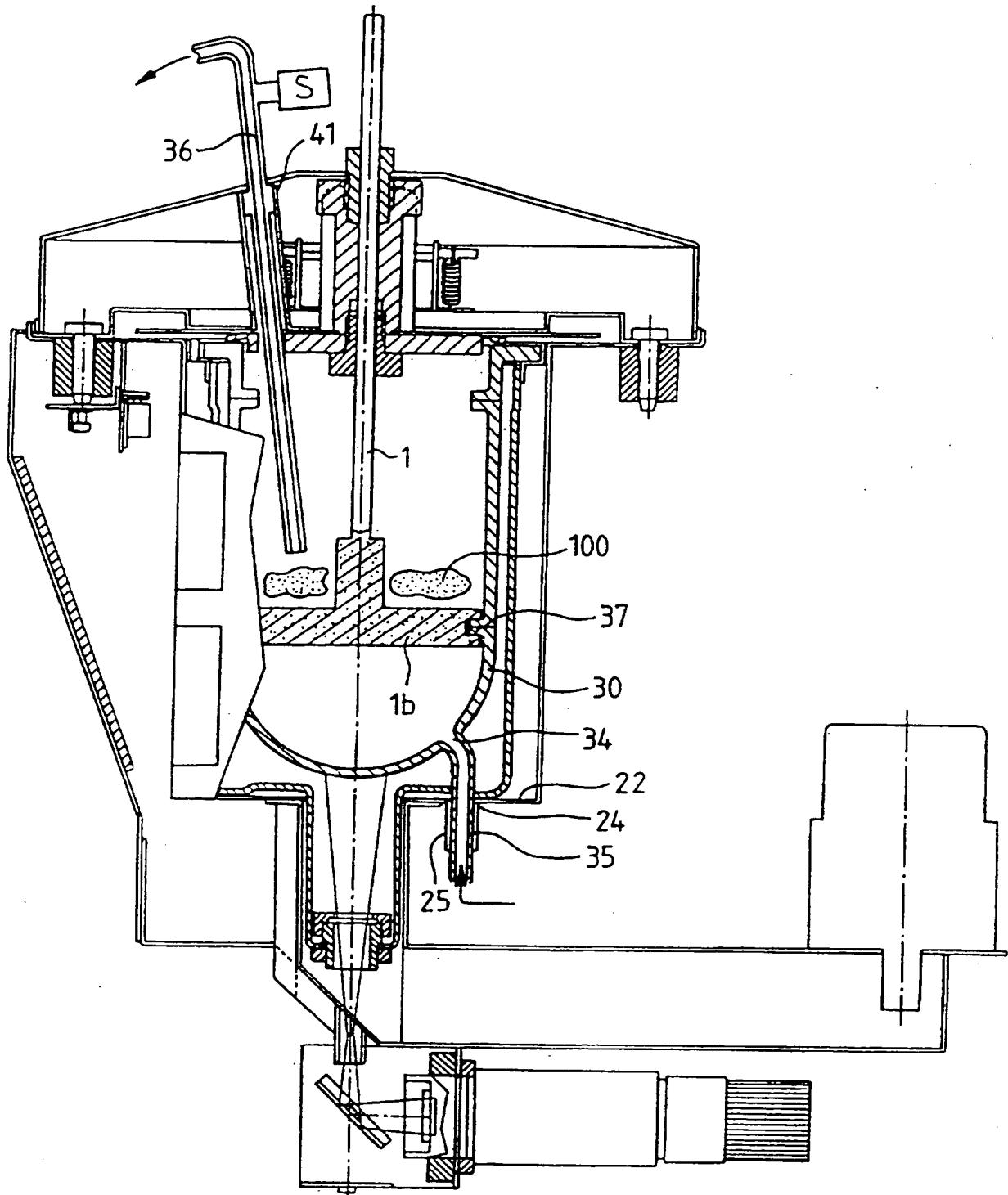
FIG\_3

4/7

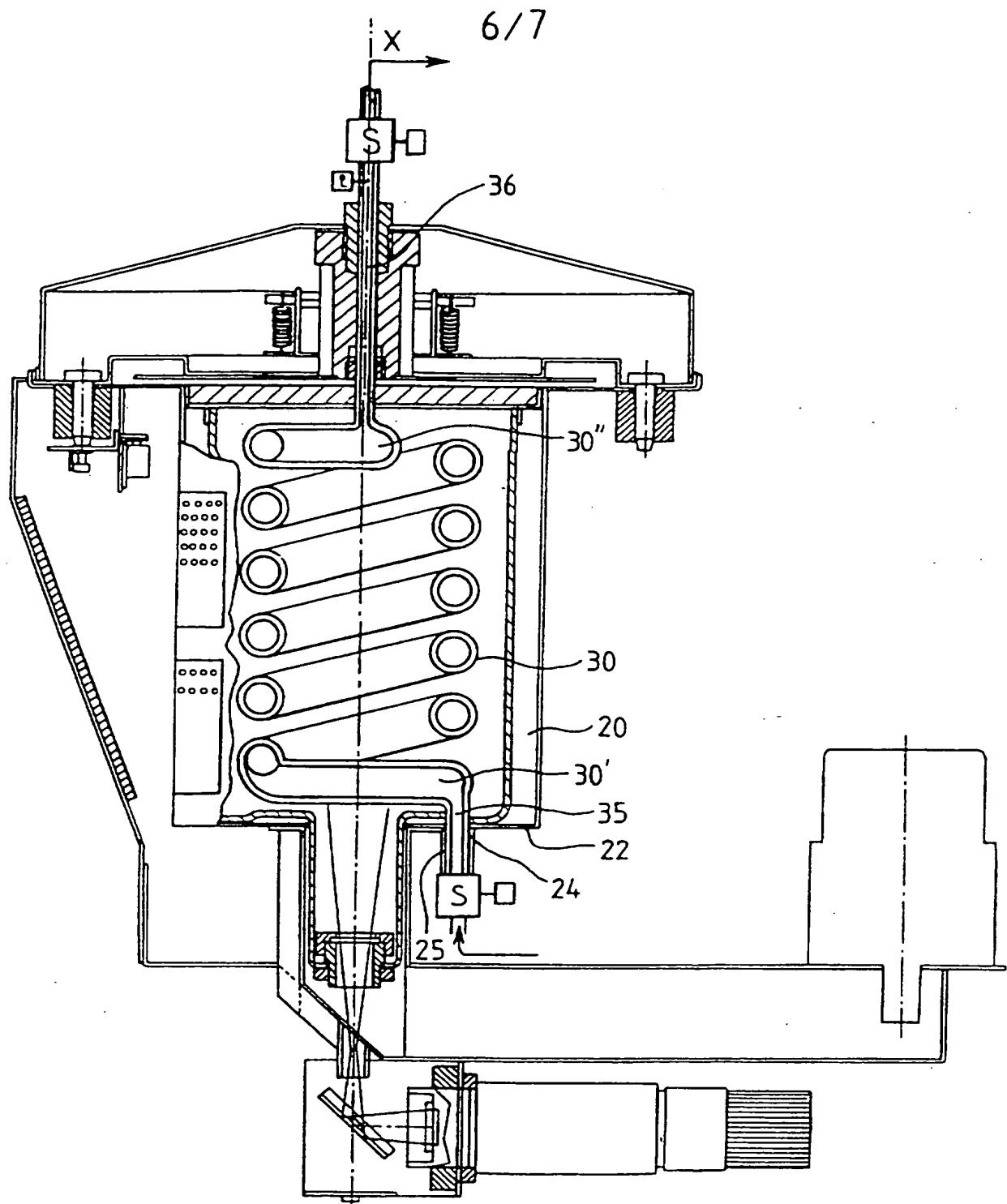


FIG\_4

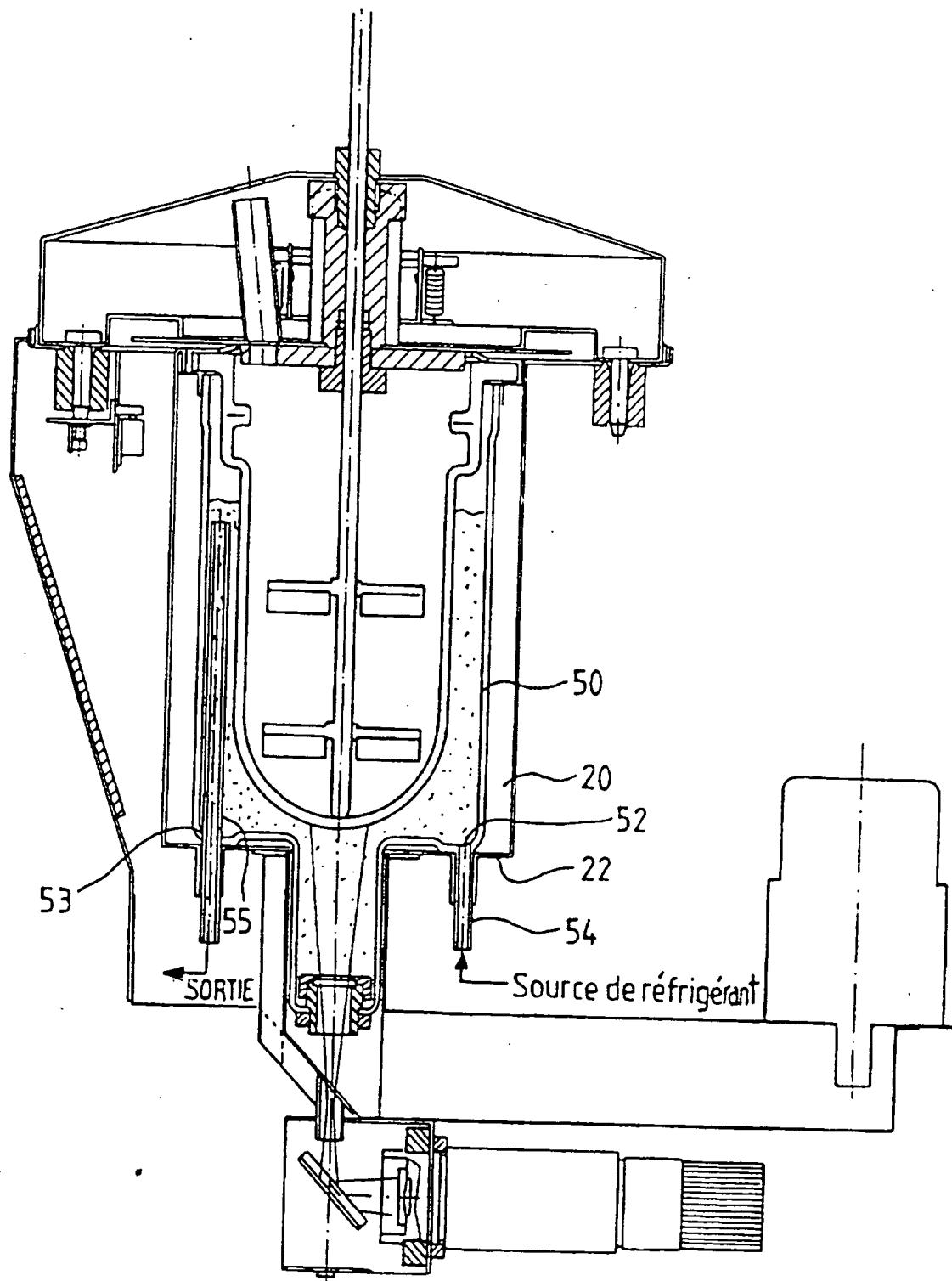
5/7



FIG\_5



## FIG\_6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: **10001 Application No.**

PCT/FR 97/01348

#### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H05B6/80 B01J19/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and (IPC)

**B. FIELDS SEARCHED**

**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)**

IPC 6 H05B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the items searched.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

#### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 13133 A (LAUTENSCHLAEGER WERNER) 18 May 1995	
	---	
A	DE 43 19 498 A (LAUTENSCHLAEGER WERNER) 3 November 1994	
	---	
A	EP 0 549 495 A (PROLABO) 30 June 1993	
	---	
A	WO 95 15671 A (INCELTEC LTD ;RAY RONNIE AURUN (GB); WAKEFIELD ANDREW JEREMY (GB))	
	8 June 1995	
	---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	
	vol. 014, no. 480 (C-0771), 19 October	
	1990	
	& JP 02 198626 A (TSUKISHIMA KIKAI CO	
	LTD; OTHERS: 01), 7 August 1990,	
	see abstract	
	---	
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- **A** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- **E** earlier document but published on or after the international filing date
- **L** document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- **O** document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- **P** document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- Z\* document member of the same patent family

1

**Date of the actual completion of the international search**

**Date of mailing of the international search report**

30 October 1997

05/11/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

**Authorized officer**

De Smet, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/01348

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 286 134 A (NAKATA TAKESHI ET AL) 25 August 1981 -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

#### Information on patent family members

Inte **onal Application No.**

PC 1/FR 97/01348

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9513133 A	18-05-95	DE 4419590 A		18-05-95
		EP 0728038 A		28-08-96
DE 4319498 A	03-11-94	EP 0628330 A		14-12-94
		EP 0592654 A		20-04-94
		US 5447077 A		05-09-95
EP 0549495 A	30-06-93	FR 2685478 A		25-06-93
		AT 149677 T		15-03-97
		DE 9218986 U		26-09-96
		DE 69217886 D		10-04-97
		DE 69217886 T		02-10-97
		ES 2100325 T		16-06-97
		US 5459302 A		17-10-95
WO 9515671 A	08-06-95	AU 1194995 A		19-06-95
US 4286134 A	25-08-81	NONE		

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 H05B6/80 B01J19/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 H05B B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 13133 A (LAUTENSCHLAEGER WERNER) 18 mai 1995 ---	
A	DE 43 19 498 A (LAUTENSCHLAEGER WERNER) 3 novembre 1994 ---	
A	EP 0 549 495 A (PROLABO) 30 juin 1993 ---	
A	WO 95 15671 A (INCELTEC LTD ; RAY RONNIE AURUN (GB); WAKEFIELD ANDREW JEREMY (GB)) 8 juin 1995 ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 480 (C-0771), 19 octobre 1990 & JP 02 198626 A (TSUKISHIMA KIKAI CO LTD; OTHERS: 01), 7 août 1990, voir abrégé ---	
		-/-

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*8\* document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
30 octobre 1997	05/11/1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Smet, F

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No

PCT/FR 97/01348

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 286 134 A (NAKATA TAKESHI ET AL) 25 août 1981 -----	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

membres de familles de brevets

Dossier Internationale No  
PCT/FR 97/01348

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9513133 A	18-05-95	DE 4419590 A EP 0728038 A	18-05-95 28-08-96
DE 4319498 A	03-11-94	EP 0628330 A EP 0592654 A US 5447077 A	14-12-94 20-04-94 05-09-95
EP 0549495 A	30-06-93	FR 2685478 A AT 149677 T DE 9218986 U DE 69217886 D DE 69217886 T ES 2100325 T US 5459302 A	25-06-93 15-03-97 26-09-96 10-04-97 02-10-97 16-06-97 17-10-95
WO 9515671 A	08-06-95	AU 1194995 A	19-06-95
US 4286134 A	25-08-81	AUCUN	